

PRODUCTION OF ALICYCLIC DIKETONE COMPOUND**Publication number:** JP8134009**Publication date:** 1996-05-28**Inventor:** ARAKI NOBORU; KAWAI SHUJI; ITO HIROSHI**Applicant:** NEW JAPAN CHEM CO LTD**Classification:**

- international: *B01J23/58; C07B61/00; C07C45/00; C07C45/29; C07C45/37; C07C49/417; C07C49/517; C07C315/04; C07C317/24; B01J23/54; C07B61/00; C07C45/00; C07C49/00; C07C315/00; C07C317/00; (IPC1-7): C07B61/00; C07C49/417; B01J23/58; C07C45/29; C07C45/37; C07C49/517; C07C315/04; C07C317/24*

- european: C07C45/00H

Application number: JP19940278881 19941114**Priority number(s):** JP19940278881 19941114[Report a data error here](#)**Abstract of JP8134009**

PURPOSE: To obtain the subject compound at a low cost in high yield and purity by hydrogenating a widely used bisphenol compound used as a raw material under warming and pressure in a liquid phase in the presence of a palladium catalyst together with a reaction stimulator of an alkali metal compound.

CONSTITUTION: A bisphenol compound of formula I [X is a single bond, CH₂, C(CH₂)₂, O or SO₂; R₁ and R₂ are each H or an alkyl; (m) and (n) are each 0-2] is hydrogenated in a liquid phase in the presence of a palladium catalyst together with an alkali metal used as a reaction stimulator, under warming and pressure to obtain an alicyclic diketone compound of formula II. The palladium catalyst is preferably palladium metal, palladium oxide or palladium hydroxide supported on a carrier. Usage of the catalyst is preferably 1-3wt.% based on the raw material of the bisphenol compound. The alkali metal compound of the reaction stimulator is e.g. a carbonate of an alkali metal such as sodium or potassium and its usage is preferably 0.05-0.2wt.% based on the bisphenol compound.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-134009

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 5 月 28 日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 49/417		9049-4H		
B 0 1 J 23/58	X			
C 0 7 C 45/29				
45/37				
49/517				

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-278881

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 11 月 14 日

(71) 出願人 000191250

新日本理化株式会社

京都府京都市伏見区葎島矢倉町13番地

(72) 発明者 荒木 陸

京都府京都市伏見区葎島矢倉町13番地 新

日本理化株式会社内

(72) 発明者 河合 修司

京都府京都市伏見区葎島矢倉町13番地 新

日本理化株式会社内

(72) 発明者 伊藤 博

京都府京都市伏見区葎島矢倉町13番地 新

日本理化株式会社内

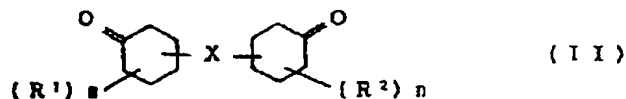
(54) 【発明の名称】 脂環式ジケトン化合物の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 脂環式ジケトン化合物を汎用的なビスフェノール化合物を原料として安価で且つ高収率、高純度で製造するための新規有用な方法を提供する。

*

* 【構成】 ビスフェノール化合物をパラジウム系触媒及びアルカリ金属化合物の存在下、加温、加圧の条件下、液相で水素化して一般式IIの脂環式ジケトン化合物を製造する。



[Xは単結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{SO}_2-$ を表す。R¹、R²は同一又は異なる

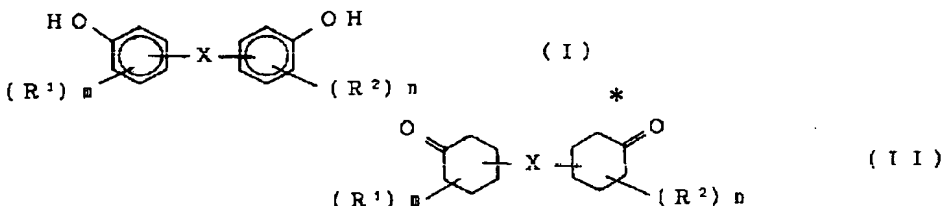
て、水素又は炭素数1~6のアルキル基を表す。m、nは同一又は異なって、0~2の整数を表す。]

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(I)で表されるビスフェノール化合物をパラジウム系触媒及びアルカリ金属化合物の存在下、加温、加圧の条件下、液相で水素化することを特徴とする一般式(II)で表される脂環式ジケトン化合物の製造方法。



【式中、X、R¹、R²、m及びnは一般式(I)と同義である。】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、脂環式ジケトン化合物を安価に高収率、高純度で製造する方法に関する。本発明によって得られる脂環式ジケトン化合物は、医薬品原料、工業薬品原料、ポリマー原料、重合開始剤原料、酸化防止剤、耐熱向上剤等の中間体として有用な化合物である。

【0002】

【従来の技術】脂環式ジケトン化合物を製造する方法としては、脂環式ジオールを試薬酸化する方法が知られており、具体的には2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン(以下「水素化ビスフェノールA」と略記する。)をクロム酸で酸化したり(Bull. Chem. Soc. Japan, 39(10), 2194(1966))、次亜塩素酸で酸化する方法(特開平4-59742号)が例示される。しかしながら、これらの方法では、高価な原材料を使用し、しかも多量の廃棄物が副生するため、工業的製造方法としては問題がある。

【0003】又、本発明者らは、先に水素化ビスフェノールAを含む脂環式ジオール化合物を銅系触媒及び/又はラネー系触媒の存在下、液相にて脱水素化する方法を提案した(特願平6-187441号)。

【0004】一方、上記脂環式ジオールに代えて、より汎用的なビスフェノール化合物を原料として脂環式ジケトン化合物を製造する技術は工業的に有益と考えられるが、かかる技術は、これまで知られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、脂環式ジケトン化合物を汎用的なビスフェノール化合物を原料として安価で且つ高収率、高純度で製造するための新規有用な方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、以下の事実を見いだ

* [式中、Xは単結合、-CH₂-, -C(CH₃)₂-, -O-又は-SO₂-を表す。R¹、R²は同一又は異なって、水素又は炭素数1~6のアルキル基を表す。m、nは同一又は異なって、0~2の整数を表す。]

即ち、

【0007】(1)パラジウム系触媒は、他の水素化触媒と比較して低温での触媒活性が良好であり、且つ脂環式ジケトン化合物への選択性において格段に優れている。具体的には、以下のとおりである。

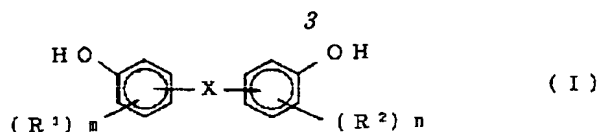
【0008】パラジウム系触媒を用いてビスフェノールA(以下「化合物1」と略記する。)を水素化した場合の反応機構は、以下のように推定される。即ち、先ず、一方のヒドロキシフェニル基がオキシシクロヘキシル基に水素化されて2-(4-オキシシクロヘキシル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下「化合物2」と略記する。)となり、次いで残るヒドロキシフェニル基も水素化されて目的とする2, 2-ビス(4-オキシシクロヘキシル)プロパン(以下「化合物3」と略記する。)が主たる反応生成物として得られる。又、化合物3の一部は更に水素化され、2-(4-オキシシクロヘキシル)-2-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン(以下「化合物4」と略記する。)を経て水素化ビスフェノールAとなる。

【0009】一方、ルテニウム系触媒やニッケル系触媒を適用した場合は、上記と反応機構が異なって化合物3を経由せず、化合物2から2-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを経て水素化ビスフェノールAに水素化されたり、又は化合物1から直接化合物4を経て水素化ビスフェノールAまで水素化される。

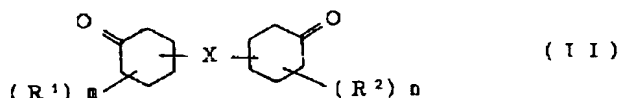
【0010】(2)パラジウム系触媒と反応促進剤として特定の化合物とを併用し、加温、加圧の条件下で液相水素化することにより、目的とする脂環式ジケトン化合物(例えば、化合物3)を高純度、高収率で得ることができる。

【0011】即ち、本発明に係る一般式(II)で表される脂環式ジケトン化合物の製造方法は、一般式(I)で表されるビスフェノール化合物をパラジウム系触媒及びアルカリ金属化合物の存在下、加温、加圧の条件下、液相で水素化することを特徴とする。

【0012】



[式中、Xは単結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、*



[式中、X、 R^1 、 R^2 、m及びnは一般式(I)と同義である。]

【0014】一般式(I)で表されるビスフェノール化合物として、具体的には、ビス(4-ヒドロキシフェニル)、ビス(2-メチル-4-ヒドロキシフェニル)、ビス(2-ヒドロキシフェニル)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2-エチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2-ヒドロキシフェニル)メタン、2-ヒドロキシフェニル-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビスフェノールA、2, 2-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(2-ヒドロキシフェニル)プロパン、2- (2-ヒドロキシフェニル) -2- (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(2-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン(以下「ビスフェノールS」と略記する。)、ビス(2-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン等が例示され、特にビス(4-ヒドロキシフェニル)、ビスフェノールA、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビスフェノールS等が効果的な原料として推奨される。

【0015】尚、本発明に係る水素化反応の原料としては、上記ビスフェノール化合物のみならず、当該ビスフェノール化合物と上記化合物2に例示される一方のヒドロキシフェニル基のみがオキソシクロヘキシル基に水素化されてなる化合物との混合物も適用される。

【0016】本発明に係る水素化触媒は、1種又は2種以上のパラジウム系触媒である。

【0017】上記パラジウム系触媒としては、水素化触媒を調製するために通常使用される担体にパラジウム金属、パラジウム酸化物又はパラジウム水酸化物を担持してなる触媒が例示される。

【0018】かかる担体としては、カーボン、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、酸化ジルコニウム、酸化チタン、白土等が例示され、特にカーボンやアルミナが推奨される。

【0019】上記担体に担持されるパラジウム量としては、パラジウム金属換算で1~10重量%が推奨される。

【0020】パラジウム触媒の形態は、特に限定され

*-O-又は $-\text{SO}_2-$ を表す。 R^1 、 R^2 は同一又は異なって、水素又は炭素数1~6のアルキル基を表す。m、nは同一又は異なって、0~2の整数を表す。]

【0013】

選択して使用される。

【0021】触媒の使用量としては、原料のビスフェノール化合物に対して0.5~5重量%、好ましくは1~3重量%が推奨される。0.5重量%未満では実用的な反応速度が得られにくく、5重量%を越えて適用しても顕著な効果の向上は認められず、経済的に不利である。

【0022】触媒は、繰り返し使用も可能である。

【0023】本発明において、アルカリ金属化合物の存在下で水素化することにより、高純度、高収率で目的とする脂環式ジケトン化合物を得ることができる。

【0024】アルカリ金属化合物としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属の水酸化物や炭酸塩等が例示され、中でも所定の炭酸塩が推奨される。

【0025】アルカリ金属化合物の適用量としては、原料のビスフェノール系化合物に対し0.01~0.5重量%が好ましく、特に0.05~0.2重量%が推奨される。0.01重量%未満では所定の併用効果が得られにくく、0.5重量%を越えて配合したとしても顕著な併用効果の向上が認められにくい。

【0026】本発明に係る水素化反応は、無溶媒系、溶媒系のいずれも可能である。具体的には、例えば、低融点のビスフェノール化合物の場合には溶媒を使用せず、原料を溶融して反応に供することも可能であるが、一般に、触媒の活性を維持し、目的とする脂環式ジケトン化合物の収率を向上させるためには溶媒系で反応することが好ましい。

【0027】使用できる溶媒としては、反応に不活性で原料や生成物が溶解しやすい溶媒であれば足り、具体的にはエーテル類、炭化水素類及びケトン類が例示される。

【0028】エーテル類としては、例えば、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられ、特に工業的に入手が容易で、溶解性が大きいエチレングリコールジメチルエーテル及びジエチレングリコールジメチルエーテル(以下「DMDG」と略記する。)が推奨される。

【0029】炭化水素類としては、例えば、ベンゼン、

及びポリアルキルベンゼン等の芳香族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン等のアルキルシクロヘキサン及びポリアルキルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素が挙げられ、特に工業的に入手が容易で、取り扱いが容易なアルキルベンゼン、ポリアルキルベンゼン（例えば、商品名「ソルベッソ150」、エクソン化学社製）、アルキルシクロヘキサン及びポリアルキルシクロヘキサンが推奨される。

【0030】ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソプロピルケトン、ジブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン及びそのアルキル（炭素数1～4）置換体等が挙げられる。

【0031】溶媒の適当な使用量は、脂環式ジオール化合物に対して0.1～5重量倍、好ましくは1～3重量倍程度である。使用量が0.1重量倍未満では触媒の活性維持及び高融点原料の溶解性の面で不利となる傾向があり、一方、5重量倍を越える場合には経済的に不利となる傾向がある。

【0032】水素化反応の温度は、原料であるビスフェノール化合物の種類によって適宜選択できる。具体的には、例えば、ビスフェノールAの水素化では130～190℃が推奨され、ピフェノールAの水素化では100～180℃が推奨される。一般に、上記所定の温度未満では実用的な反応速度が得られにくく、所定の温度を越えて反応した場合には副反応が顕著となり、いずれも好ましくない。

【0033】水素化圧力は、反応温度、反応溶媒、原料及び生成物等の種類により適宜選択されるが、基本的には加圧系であり、特に0.5～10kg/cm²Gが推奨される。0.5kg/cm²G未満では実用的な反応速度が得られにくく、10kg/cm²Gを越える圧力では目的物の選択率が低下する傾向が認められ好ましくない。

【0034】水素化反応に適用する水素は、特に限定されるものではなく、従来の水素化反応に用いられる水素で足りる。

【0035】反応時間は、反応条件によって適宜選択できるが、通常、2～10時間程度である。

【0036】水素化反応の形態としては、粉末触媒による回分式又は連続式の懸濁反応及びタブレット触媒等を用いた固定床反応としても行うことができる。

【0037】かくして得られた反応粗物は、必要に応じて蒸留や再結晶にて精製し、製品化される。

【0038】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を詳しく説明する。尚、各例において得られた生成物中の目的物の純度は、ガスクロマトグラフィー（GC）による内部標準法により求めた。

【0039】実施例1

ツトルのオートクレーブにビスフェノールA 70g（0.31モル）、炭酸ナトリウム0.07g、5%パラジウム／カーボン及び「ソルベッソ150」140gを仕込み、170℃、5kg/cm²Gで3時間液相水素化した。その結果、反応率100%で目的とする2,2-ビス（4-オキシシクロヘキシル）プロパンを純度81.7%、選択率81.7%で得た。

【0040】実施例2

水素化触媒を5%パラジウム／アルミナに代えた以外は実施例1と同様にしてビスフェノールAを液相水素化した。その結果、反応率100%で目的とする2,2-ビス（4-オキシシクロヘキシル）プロパンを純度82.6%、選択率82.6%で得た。

【0041】実施例3

反応溶媒をキシレンに代えた以外は実施例1と同様にしてビスフェノールAを液相水素化した。その結果、反応率100%で目的とする2,2-ビス（4-オキシシクロヘキシル）プロパンを純度76.4%、選択率76.4%で得た。

【0042】実施例4

反応溶媒をDMDGに代えた以外は実施例1と同様にしてビスフェノールAを液相水素化した。その結果、反応率89.8%で目的とする2,2-ビス（4-オキシシクロヘキシル）プロパンを純度63.6%、選択率70.5%で得た。

【0043】実施例5

実施例1と同様の装置にピフェノール70g（0.38モル）、炭酸ナトリウム0.04g、5%パラジウム／カーボン1.4g及び反応溶媒としてメシチレン140gを仕込み、120℃、0.5kg/cm²Gの条件下で12時間水素化した。その結果、反応率56.8%で目的とする2,2-ビス（4-オキシシクロヘキシル）を純度50.4%、選択率88.7%で得た。

【0044】実施例6

実施例1と同様の装置にビスフェノールS 70g（0.28モル）、炭酸ナトリウム0.07g、5%パラジウム／カーボン2.1g及び反応溶媒として「ソルベッソ150」140gを仕込み、170℃、5kg/cm²Gの条件下で6時間水素化した。その結果、反応率80.3%で目的とする2,2-ビス（4-オキシシクロヘキシル）スルホンを純度46.2%、選択率57.5%で得た。

【0045】実施例7

実施例1と同様の装置に2,2-ビス（3-メチルー4-ヒドロキシフェニル）プロパン70g（0.27モル）、炭酸ナトリウム0.07g、5%パラジウム／カーボン2.1g及び反応溶媒として「ソルベッソ150」140gを仕込み、170℃、5kg/cm²Gの条件下で6時間水素化した。その結果、反応率97.5%で目

ヘキシル) プロパンを純度80.7%、選択率82.8%で得た。

【0046】比較例1

水素化触媒として5%ルテニウム/アルミナ2.1gを使用した以外は実施例1と同様にしてビスフェノールAを液相水素化した。その結果、反応率23.1%で目的とする2,2-ビス(4-オキソシクロヘキシル)プロパンは得られなかった。ちなみに、当該反応生成物中において、2-(4-オキソシクロヘキシル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが4.7重量%及び2-(4-オキソシクロヘキシル)-2-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンが18.4重量%の組成で認められた。

【0047】比較例2

水素化触媒として安定化ニッケル2.1gを使用した以外は実施例1と同様にしてビスフェノールAを液相水素化した。その結果、反応率42.5%で目的とする2,2-ビス(4-オキソシクロヘキシル)プロパンは得ら

れなかった。ちなみに、当該反応生成物中において、ビスフェノールAが3.1重量%、2-(4-オキソシクロヘキシル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが6.0重量%及び2-(4-オキソシクロヘキシル)-2-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンが39.4重量%の組成で認められた。

【0048】比較例3

アルカリ金属化合物を適用しない他は実施例1と同様にしてビスフェノールAを水素化した。その結果、反応率60.0%で目的とする2,2-ビス(3-メチル-4-オキソシクロヘキシル)プロパンの純度は13.0%、選択率は21.7%に留まった。

【0049】

【発明の効果】本発明の方法によれば、現在、工業的に用いられている試薬酸化法と異なって副生廃棄物が発生せず、汎用的な原料が適用可能であり、しかも安価に高選択、高収率で目的とする脂環式ジケトン化合物を工業的に有利な条件下で製造することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 7 C 315/04

317/24

7419-4H

// C 0 7 B 61/00

3 0 0